

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58—194910

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 136/06
4/44

識別記号 廷内整理番号
6681—4 J
7445—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)11月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑯ 共役ジエンのアニオン重合方法

⑯ 特 願 昭58—72761

⑯ 出 願 昭58(1983) 4月25日

優先権主張 ⑯ 1982年4月26日 ⑯ イギリス
(G B) ⑯ 8212033

⑯ 発明者 ディヴィツ・ヒュー・リチャード
イギリス国エセツクス・ウォルサム・アビ・ザ・コビンズ 3
⑯ 発明者 マルコム・ジョン・スチュワート

イギリス国ハーフオードシャー・ワットフォード・カーベンダース・パーク・ベンローズ・アヴェニュ172

⑯ 出 願 人 ナショナル・リサーチ・ディベロップメント・コーポレイション

イギリス国ロンドン・エス・イー16ビー・ユー・ニュウイントン・コーズウェイ101

⑯ 代 理 人 弁理士 川口義雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

共役ジエンのアニオン重合方法

2. 特許請求の範囲

(1) 共役1,3-ジエンと有機アルカリ金属またはアルカリ土類金属系開始剤とを接触させ、この1,3-ジエンの重合を極性溶媒中で行い、そして該重合反応を停止させることを包含する極性溶媒中で共役1,3-ジエンをアニオン重合させる方法において、前記の1,3-ジエンと有機アルカリ金属またはアルカリ土類金属系開始剤とを立体障害ルイス酸の存在下に接触させることを特徴とする共役1,3-ジエンのアニオン重合方法。

(2) ルイス酸が第Ⅲ族元素好ましくは硼素の立体障害トリアリール誘導体を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) ルイス酸が、トリ(2,4,6-トリメチルフェニル)硼素およびトリ(2,6-ジメチルフェニル)硼素からなる群から選ばれたトリアリール硼素誘導体を含有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の方法。

(4) 極性溶媒が、アルキルエーテルおよびシクロアルキルエーテルからなる群から選ばれた溶媒好ましくはテトラヒドロフランを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の方法。

(5) 有機アルカリ金属またはアルカリ土類金属系開始剤が2官能性開始剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は極性溶媒中で共役1,3-ジエンをアニオン重合させる方法、特に、2官能性開始剤で

開始させることを包含する前記アニオン重合方法に関するものである。

オレフィン系物質を含有する単量体を有機アルカリ金属系開始剤の存在下に重合させ、その結果得られた単数または複数の活性アルカリ金属末端基を含む重合体を其後に、この重合体分子とカツプリングする薬剤、または前記アルカリ金属を一層もよな反応性末端基で置換させる作用を有する薬剤と反応させることによつて、非常に有用な重合体生成物が得られる。

このような重合方法は、実質的に次の3つの段階からなるものである。

④ 開始段階： 単量体物質を1官能性または2官能性のアニオン性開始剤と接触させる。

⑤ 生長反応段階： 単量体を重合させることにより、負の電荷をもつ末端基を有するリビングポリマー鎖を生成させ

しかしながら、近代的な合成ゴムに要求される条件をみたすためには、ポリジエンプレカーサーが効果的に硬化できるものでありそしてその硬化生成物は明確な架橋構造を有するものであるという特長だけでは不充分であつて、良好なエラストマー特性を有する硬化生成物が得られるようすることもまた重要である。ポリジエンの場合には、その硬化生成物のエラストマー特性は、当該ポリジエンすなわち重合ジエンの1,4-含量に左右される。一般に、この重合体の1,4-含量が高くなればなる程、その硬化生成物のエラストマー特性が一層良好になる。したがつて、ポリジエン（特に1,3-ジエンのテレケリック重合体）の商業的製法は、高1,4-含量の重合体物質を生成し得るものでなければならない。

不活性炭化水素系媒中でブチルリチウムの如き1官能性開始剤によつて重合反応を開始させることにより高1,4-含量の1官能性ポリジエンが

特許昭58-194910(2)
る。

⑥ 停止段階： 前記のリビングポリマー鎖を適當な楽剤で処理する。これによつて一般に1官能性または2官能性の、官能性末端基含有重合体が得られる。

この重合体分子の末端部には単数または複数の反応性末端基が存在する場合には、そのために硬化操作が実質的に一層効果的に実施できる。両端の各々に反応性の基を含む重合体〔テレケリック(telechelic) 重合体と称する〕の場合には、すべての重合体分子が当該硬化重合体物質の架橋構造内に束縛状態で存在するであろう。硬化生成物の網状構造の中に、テレケリック重合体により形成された前記の明確な構造が存在することが、前記重合体が硬化ゴム状固体生成物の商業的製造の際にプレカーサー（前駆体）として多量使用されるようになつた主な理由である。

製造できることは周知である。しかしながら従来は、上記の製造条件をそのまま利用してテレケリックポリジエンを製造することは不可能であつた。なぜならば、2官能性開始剤は一般に炭化水素の如き無極性溶媒に不溶であるからである。

前記の反応実施方法の代替方法として、炭化水素系媒の代りに、2官能性開始剤を溶解し得るエーテルやテトラヒドロフランの如き極性溶媒を使用することが考えられるかもしれない。しかしながら、1または2官能性開始剤を用いる1,3-ジエンのアニオン重合の際に前記の極性溶媒は好ましくない影響を与える、すなわち極性溶媒を使用した場合には1,4-含量の非常に低い（約10%）重合体物質が生じ、かつ、その架橋後に得られる生成物はエラストマー特性の劣るものであることもまた周知である。

したがつて従来は、1,3-ジエンのテレケリック重合体はアニオン重合方法ではなくフリーラ

有する重合体物質しか得られないで、この条件は実際には今迄利用されなかつたのである。

本発明の主な目的は、極性溶媒中で共役1,3-ジエンをアニオン重合させることによつて、分子量分布が狭く、1,4-含量が高く、そして(テレケリツク重合体の場合には)良好な2官能性特性を有する重合体物質が製造できるような新規アニオン重合方法を提供することである。本発明の別の目的および効果は、以下の記載から明らかになるであろう。

本発明は、極性溶媒中で共役1,3-ジエンをアニオン重合する方法において、共役1,3-ジエンと有機アルカリ金属またはアルカリ土類金属系開始剤とを、立体障害ルイス酸の存在下に接触させることを特徴とする共役1,3-ジエンのアニオン重合方法に関するものである。

本発明に使用されるルイス酸は立体障害構造を有するものでなければならない。換言すれば、電

ジカル重合方法に従つて、官能性ラジカル開始剤を用いて重合反応を開始させることにより製造されていた。このフリーラジカル重合方法の1例に従えば、ブタジエンに過酸化水素および鉄イオン(第1鉄イオン)を作用させることにより、ヒドロキシル末端基を有するポリブタジエン(HTPB)が得られる。このフリーラジカル重合方法により製造された重合体物質は高い1,4-含量(約80%)を有するが、これは次の2つの大きな欠点をもつことが見出された。第1番目の欠点は、この重合体物質が一意的に(すなわち一様に)2官能性ではないことであり、第2番目の欠点は、これが広い分子量分布を有することである。

原則としてこれらの欠点は、極性溶媒中でアニオン重合を行つて1官能性重合体またはテレケリツク重合体を製造することにより是正できると思われるかもしれない。しかしながら、既述の如くこの条件のもとでは、非常に低い1,4-含量を

子の豊富な生長反応性(propagating)アニオンが“攻撃”できないような構造を有し、かつ、該生長反応性アニオンと反応する速度(すなわち、前記生長反応性アニオンとの反応によつて安定なルイス酸塩を形成する速度)が0またはそれに近い非常に低い値(生長反応速度基準)である有機金属酸塩から選ばれたルイス酸が好ましい。好ましいルイス酸は、第Ⅳ族元素の置換トリアリール誘導体であるけれども、このアリール誘導体自体が大形のものである場合には、このルイス酸は第Ⅴ族元素の非置換トリアリール誘導体であつてもよい。好ましい第Ⅴ族元素は硼素またはアルミニウムであり、硼素が特に好ましい。本発明に使用するに適したルイス酸の例にはトリメチル硼素[トリ(2,4,6-トリメチルフェニル)硼素]およびトリ(2,6-ジメチルフェニル)硼素があげられる。使用するに不適当なルイス酸、すなわち第Ⅴ族元素に対する立体障害の程度が不充分

であるルイス酸の例は、トリフェニル硼素である。後者の場合には、該ルイス酸(すなわちトリフェニル硼素)の添加によりジエンの重合反応がほとんど瞬間に停止され、そして安定なポリジエン-トリフェニル硼素アダクツが生ずるのである。

本発明に使用される共役1,3-ジエンは、1分子当たり炭素原子を4-12個、特に4-8個有するものであることが好ましい。この化合物の例には次のものがあげられる: 1,3-ブタジエン; イソブレン; 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン; 1,3-ペンタジエン; 2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン; 3-メチル-1,3-ブタジエン; 2-メチル-3-エチル-1,3-ペンタジエン; 2-エチル-1,3-ペンタジエン; 1,3-ヘキサジエン; 2-メチル-1,3-ヘキサジエン; 1,3-ヘプタジエン; 3-メチル-1,3-ヘプタジエン; 1,3-オクタ

ジエン；3-ブチル-1,3-オクタジエン；3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン；3-n-プロピル-1,3-ペンタジエン；4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン；フェニル-1,3-ブタジエン；2,3-ジ-n-プロピル-1,3-ブタジエンおよび2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン。リアルキルブタジエンのうちでは、炭素原子を1-3個含むアルキル基を有するものが好ましい。前記单量体のうちで、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよび1,3-ペンタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。この共役ジエンは単独で重合でき、あるいは2種以上の該ジエンの混合物から共重合体が製造でき、あるいはこのジエンを用いて逐次重合反応を行うことによりプロツク共重合体が製造できる。

前記のアルカリ金属またはアルカリ土類金属系

開始剤は、アニオン重合反応の1官能性または好ましくは2官能性開始剤であり得る。所望重合体が1官能性の末端部を有する重合体であるかあるいはテレケリック重合体であるかによって、1官能性開始剤あるいは2官能性開始剤が使用できる。好ましくは、この開始剤はリチウムまたはナトリウムのアルキル塩またはアリール塩である。適当な1官能性開始剤の例にはロ-ブチル-および第2ブチルリチウムの如きモノアルキルリチウム塩があげられる。適当な2官能性開始剤の例にはアリールまたはアラルキルナトリウム化合物たとえば α -メチルスチレンのジナトリウムテトラマ- ($\alpha_4 Na_2$)、電子移動剤(遷移剤)であるナトリウムナフタリン (NaN)、およびアルキルリチウム化合物たとえば1,4-ジリチオブタンがあげられる。

好ましくは前記活性溶媒は、次の条件をみたす有機溶媒である。

- (a) 1官能性および2官能性アニオン性開始剤を溶解するものであること。
- (b) 良好的な溶媒和作用 (solvating) を有する溶媒として働くものであること。
- (c) このアニオン重合反応を停止させないものであること。

一般にアルキルおよびシクロアルキルエーテル、たとえばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、および特にテトラヒドロフランが好ましいけれども、溶素含有溶媒たとえばテトラメチル水素エチレンジアミンもまた有用であろう。

本発明の重合方法では、共役1,3-ジエンである原料塊 (bulk) に前記ルイス酸を添加する前または添加後に、重合反応を開始させることができる。たとえば1,3-ブタジエンの重合反応は本発明方法に従つて、单量体含有液にナトリウムナフタリンおよびトリメチル硼素を逐次添加方式で添加することにより実施できる。あるいは

該重合反応は、最初にジエンを“大部分”と“小部分”とに分け、次いでこの“大部分”にトリメチル硼素を添加し、“小部分”にはナトリウムナフタリンを添加し、最後にこれらの成分と一緒に混合することによつても実施できる。容易に理解され得るよう、最初の場合にはルイス酸の添加前に重合反応が開始され、一方、第2番目の場合にはルイス酸を单量体からなる原料塊に添加した後に重合反応が開始される。本発明方法に従つた重合反応を開始させる手段は他にもいろいろあるが、これらは当業者には明らかであろう。本明細書に記載された文言「1,3-ジエンと有機アルカリ金属またはアルカリ土類金属系開始剤とを立体障壁ルイス酸の存在下に接触させること」は前記の種々の重合反応開始方法のすべてを包含するものであることが理解されるべきである。

生長反応段階が終了した後、プロトン付与剤、またはアニオン性炭素を官能化する(functionalise)

薬剤である適当な停止剤を添加することによつて、このビングポリマーの ^熱 1 またはそれ以上の活性中心に作用させて重合反応を停止させることができ。水またはアルコールの如きプロトン付与剤を使用した場合には、非官能性末端基を有するポリジエンが得られる。しかしながら、高分子鎖の末端部の片方または両方を官能基にするのが好ましく、しかして両方を官能基にするのが特に好ましい。適当な末端基の例には次のものがあげられる。

- (a) このアニオン性重合体に CO_2 を添加することによつて形成されるカルボキシル基；
- (b) アルデヒド、ケトンまたはアルキレンオキサイド特にエチレンオキサイドを添加することにより形成されるヒドロキシル基；
- (c) 硫黄、環式ジサルフアーダまたは環式サルファイドたとえばエチレン-またはプロピレンサルフアーダを添加することによつて形成されるメルカプト基；

反応混合物への開始剤の添加量は、重合させるべき単量体の構造および所望重合体の分子量を考慮して適宜決定できるであろう。一般に、液状重合体の製造の場合には開始剤の使用量は約 1.0 - 5.0 ミリモル、特に 1.5 - 3.5 ミリモル (ジエン単量体 1 モル当り) である。

一方、反応混合物へのルイス酸の添加量は、そのとき所望される 1, 4-重合のレベルに応じて適宜決定できるであろう。本発明者は、ルイス酸対開始剤のモル比が高くなればなる程、重合体生成物の 1, 4-含量が一層高くなることを見出した。このモル比 (すなわちルイス酸対開始剤のモル比) は約 1:1 とするのが有利な場合もあるけれども、2:1 ないし 10:1 のモル比とするのが一般に好ましい。

本発明方法により製造される反応性末端基を有する重合体は、2000 - 10000、特に 3000 - 7000 の平均分子量を有する液体で

(d) アミノアルデヒドまたはポリアジリジンたとえば、フェニル-ビス (2-メチル-1-アジリジニル)ホスファムオキサイドを添加することによつて形成されるアミノ基およびアジリジ基；

(e) グリシドアルデヒドまたはジエポキシドを添加することによつて形成されるエポキシド基。

本発明方法では重合反応は 0 - 100 ℃、特に 20 - 80 ℃の温度において実施するのが好ましい。個々の反応系で使用できる最高温度は主として、そのとき選ばれて使用された溶媒の種類に応じて決まるものであつて、たとえば、THF (テトラヒドロフラン) 中では最高温度は 66 ℃である。一般に前記の範囲内の上限値に近い反応温度が特に好ましい。なぜならば、大抵の場合には温度が上昇するにつれてポリジエンの 1, 4-含量も増加するからである。

あることが好ましい。しかしながら、もし所望ならば平均分子量 100,000 またはそれ以上の半固体状または固体状重合体を製造することもできる。

本発明の重合方法は従来の方法に比して種々の顕著な効果を有するものである。第 1 番目に、この重合体の分子量分布 (M_w / M_n) が、フリーラジカル重合方法により得られる類似重合体の分子量分布に比して一層狭い。本発明方法の場合には分子量分布 (M_w / M_n) は一般に約 1.3 またはそれ以下であり、一方、前記公知方法により得られる重合体の場合には分子量分布 (M_w / M_n) は一般に 1.5 またはそれ以上である。重合体の分子量分布が狭いことにより得られる利益は、このような重合体から、明確な網状構造を有し、したがつて強度の大きい硬化生成物が得られることである。

本発明方法によれば分子量分布の狭い重合体が

得られるけれども、本発明方法は決してこのような重合体の製造のみに限定されるものではない。本発明方法に従つて分子量範囲の異なる種々の重合体バッチを作り、これらのバッチを混合するという簡単な方法によつて、広い分子量分布を有する重合体混合物が製造できる。かように、従来の製法と異なつて、本発明方法は分子量分布の狭いまたは広い重合体物質の製造のために広く利用できるものである。

本発明方法が奏する第2番目の効果は、ポリジエンを極性溶媒中でアニオン重合方法により製造することによつて、従来の場合より高い1,4-含量を有するポリジエンが得られることである。1,4-含量增加の程度は、ルイス酸の種類、他の反応条件たとえば反応速度、ルイス酸対開始剤のモル比、および開始剤の種類に応じて決定されるものであると思われる。たとえば開始剤として $\alpha_4 N a_2$ を使用してブタジエンの重合をテトラ

ある。よく知られているように、共役1,3-ジエンをフリーラジカル重合方法によつて炭化水素溶媒中で重合させた場合には、かなりの量の分枝を有する重合体物質がしばしば得られる(この場合のコンセクエントモル官能度は2より大きい)。これとは反対に、本発明方法により得られる重合体物質は実質的に分枝を有しない(この場合のコンセクエントモル官能度は2に近い値である)ことが見出された。

本発明の別の効果は、重合反応を開始するために使用できる開始剤の種類および溶媒の極性に関する得られる効果である。極性溶媒が使用できるから、ナトリウムナフタリジンの如き電子移動剤(遷移剤)も使用できる。1,4-ジリチオブタンの如き低分子量有機アルカリ金属化合物が、本発明方法において2官能性開始剤として使用できる。これらの開始剤の特長は、この重合反応で得られるポリジエンが低分子量(5000未満)の

ヒドロフラン中でルイス酸の不存在下に実施した場合には、1,4-含量が約13%である重合体が得られる。前記反応混合物にトリメシチル硼素を1:1およびモル3:1の比率(酸対開始剤の比率)でそれぞれ添加した場合には、重合体生成物の1,4-含量がそれぞれ25%および51%に増加する。

本発明方法の第3番目の効果は、本方法により製造されたテレケリツク重合体の2官能性特性が、(フリーラジカル重合方法により製造された重合体の該特性に比較して)かなり良好であることである。明確な網状構造(および高い強度)を有する硬化固体生成物を得るために、テレケリツク重合体は、その末端部においてのみ官能化された重合体分子から主として構成されたものであるべきである。この末端部の官能化により、硬化生成物中に存在する遊離鎖末端部の数が最低値になり、かつ、好ましい重合体網状構造が形成されるので

ものである場合でさえ、該重合体の性質に著しい悪影響を与えないことである。

本発明を一層具体的に例示するために、次に実施例を示す。最初に、実施例に使用された材料および一般的な操作方法について説明する。

材 料

ブタジエン(Air Products)は、この単體をモレキュラーシーブを通すことにより乾燥させ、-78°Cにおいて目盛付容器に集めた。

トリメシチル硼素(TMB; Alfa)はベンゼン/メタノール混液から再結晶させ、乾燥させ、そして使用するまで真空中で貯蔵した。トリス(2,6-ジメチルフェニル)ボランは、ブラウン等の製法[JACS, 1957, 79, 2302]により調製した。

ローブチルリチウム(Aldrich)はヘキサン中1.6M溶液として供給され、そして使用された。

ナフタリン (B.D.H., 分子量測定グレードのもの) は、供給されたものをそのまま使用した。

α -メチルスチレン (B.D.H.) は水素化カルシウムで乾燥し、次いで減圧下に再蒸留し、中位留分を捕集した (bp. 26°C, 1 mm Hg)。

金属ナトリウム (B.D.H.) はペラフィン油中に浸漬したペレットの形で供給されたものであつたが、これを 60-80 石油エーテルで洗浄し、プレス操作により直径 2 mm のワイヤ状にして使用した。

ナトリウムナフタリン (NaN) は Burgess, M.Sc. Thesis, Univ. of St. Andrews, 1976 の方法に従つて製造した。

α -メチルスチレンのジナトリウムテトラマー (α_4Na_2) は、Richardson 等の方法 (Chem. Commun., 1967, 414 または J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, 11, 80) に従つて製造した。

実施例 1 (ルイス酸対開始剤のモル比 = 1 : 1)

磁力フォロワー (follower) セラムキャップ、ブタジエン用パブラーおよび塩素の入口/出口を設けた 500 ml 容量の丸底型三口フラスコを反応器として使用した。THF (200 ml) をブタジエン (10 ml; これは付属の目盛付フラスコ中に貯蔵された 80 ml のうちの 10 ml であつた) と共に反応器に入れた。次いでブチルリチウム (0.016 M) を注入して、溶液中の单量体を 5 分間重合させた。この時間の後に参考 (対照) 試料を反応器から取出して、これにメタノールを添加して重合を停止させた。其後にトリメチル塩素 (0.016 M) の THF 溶液 (THF の量は 10 ml) を反応混合物に添加し、次いで、残りのブタジエンを添加した。重合反応を 20°C において 30 分間行い、次いでメタノールの添加により重合を停止させた。

TMB の添加により溶液の色が、ポリブタジエンアニオンに特有な黄色から紫色に変わり、こ

特開昭58-194910 (7)

テトラヒドロフラン (B.D.H.) は 0.1% のキノールで安定化されたものであつたが、これは、必要となつたときに、永久的な緑色を生じさせるのに充分な量の 0.7 M ナトリウムナフタリンの THF 溶液を添加した後に塩素の存在下に蒸留した。

一般的操作方法

重合反応は塩素雰囲中で行つた。慣用の迅速着脱型の (quick-fit) ガラス器具を使用したが、これは次の洗浄方法によつて洗浄した。

すなわちこれをマツフル炉で一晩中 500°C に加熱し、室温に冷却し、次いでクロム酸、水 (2 回) およびアセトンをそれぞれ用いて洗浄した。次いでこれを、必要になるまで炉内で 80°C において乾燥した。

薬剤は、溶液の形で注液器によりサバシールセラムキャップ (Subseal serum caps; Galenkamp) を通じて導入した。注液器は予め前記の洗浄方法に従つて洗浄しておいた。

の色の濃度は、反応が進むにつれて一層大きくなることが認められた。

次いで試料および対照試料 (液) を回転蒸発器で蒸発させてその容積を減少させ、メタノールの添加により重合体生成物を沈殿させて乾燥させた。

本発明方法の重合体生成物の試料および対照試料の両者の分子量および 1,4-構造の割合 (%) すなわち 1,4-含量は次の方法、すなわち ゲル透過クロマトグラフィ (g.p.c.) によつて測定した。この測定方法では、屈折率および UV の測定器を備えた Dupont - 870 型クロマトグラフ装置を用い、空隙径がそれぞれ 10^5 Å, 10^4 Å, 10^3 Å および 10^2 Å である 4 種のステロゲルカラム (Polymer Laboratories) を使用し、そして保持時間 (レテンションタイム) から分子量をポリスチレン当量値として算出した。さらにまた、

1H-核磁気共鳴 (NMR) スペクトロスコピー

測定も行つた。この測定方法では Varian Associates の EM-60 MHz スペクトロメーターまたは Jeol PS-100 MHz スペクトロメーターを使用した。重合体試料にはまた、 Jeol FX 90 & 90 MHz フーリエ変換マルチプローブスペクトロメータを用いる分析操作も行つた。この試験の結果を第1表に示す。

実施例 2

メタノールの代りにエチレンオキサイドで重合反応を停止させたことを除いて実施例 1 の操作を繰返した。仕上げ操作は常法に従つて行つたが、これによつて末端部にヒドロキシル基を有するポリブタジエンが得られた。

実施例 3

リビングポリマーに二酸化炭素を接触させることにより重合反応を停止させたことを除いて実施例 1 の操作を繰返した。常法に従つて仕上げ操作を行つたが、これによつて末端部にカルボキシル

- 3 の操作をそれぞれ繰返して、末端部に水素、ヒドロキシル基およびカルボキシル基をそれぞれ有するポリブタジエンを製造した。

この結果得られた末端部に水素を含有するポリブタジエンの 1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

実施例 10-11

開始剤としてブチルリチウムの代りに $\alpha_4 Na_2$ (0.008 M) を使用したことを除いて、実施例 5-6 の操作をそれぞれ繰返した。

この結果得られた重合体の 1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

実施例 12-14

開始剤としてブチルリチウムの代りにナトリウムナフタリン (0.008 M) を使用したことを除いて実施例 1-3 の操作をそれぞれ繰返して、末端部に水素、ヒドロキシル基およびカルボキシル基をそれぞれ含有するポリブタジエンを製造した。

この結果得られた末端部に水素を含む重合体の

基を有するポリブタジエンが得られた。

実施例 4

トリメチル硼素の添加の前に反応混合物にブタジエン試料を全部添加したことを除いて実施例 1 の操作を繰返した。

実施例 5 (ルイス酸対開始剤のモル比 = 2 : 1)

トリメチル硼素の添加量を 0.032 M に増加したことを除いて実施例 1 の操作を繰返した。

この結果得られた重合体の 1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

実施例 6 (ルイス酸対開始剤のモル比 = 3 : 1)

トリメチル硼素の添加量を 0.048 M に増加したことを除いて実施例 1 の操作を繰返した。

この結果得られた重合体の 1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

実施例 7-9

開始剤としてブチルリチウムの代りに $\alpha_4 Na_2$ (0.008 M) を使用したことを除いて実施例 1

1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

実施例 15-16

開始剤としてブチルリチウムの代りにナトリウムナフタリン (0.008 M) を使用したことを除いて、実施例 5-6 の操作をそれぞれ繰返した。

この結果得られた重合体の 1, 4 - 含量を第 1 表に示す。

第 1 表

THF 中で 20 °C においてアニオン性開始剤を用いて重合反応を行うことにより得られるポリブタジエンの構造へのトリメチル硼素の影響

| 実施例番号 | 開始剤 | ルイス酸対開始剤のモル比 | ポリブタジエンの1,4-含量(%) |
|-------|------------------------------|--------------|-------------------|
| 対照 | BuLi | - | 9 |
| 1 | BuLi | 1:1 | 20 |
| 5 | BuLi | 2:1 | 25 |
| 6 | BuLi | 3:1 | 29 |
| 対照 | $\alpha_4\text{N}\text{a}_2$ | - | 13 |
| 7 | $\alpha_4\text{N}\text{a}_2$ | 1:1 | 25 |
| 10 | $\alpha_4\text{N}\text{a}_2$ | 2:1 | 42 |
| 11 | $\alpha_4\text{N}\text{a}_2$ | 3:1 | 51 |
| 対照 | NaN | - | 10 |
| 12 | NaN | 1:1 | 29 |
| 15 | NaN | 2:1 | 39 |
| 16 | NaN | 3:1 | 47 |

実施例 17-19

重合反応を20℃ではなく次の温度すなわち-25℃、0℃および45℃においてそれぞれ行つ

M)を使用し、そして反応温度を-5℃に下げたことを除いて、実施例1の操作を繰返した。

この結果得られた重合体の1,4-含量を第3表に示す。

実施例 21

トリス(2,6-ジメチルフェニル)硼素の量を0.032Mに増加したことを除いて実施例20の操作を繰返した。

この結果得られた重合体の1,4-含量を第3表に示す。

実施例 22-23

反応温度を25℃に上げたことを除いて実施例20-21の操作をそれぞれ繰返した。

得られた重合体の1,4-含量を第3表に示す。

実施例 24

トリス(2,6-ジメチルフェニル)硼素の量を0.048Mに増加し、そして反応温度を25℃に上げたことを除いて、実施例20の操作を繰返

たことを除いて、実施例5の操作を繰返した。この結果得られた重合体の1,4-含量を第2表に示す。

第 2 表

THF中でトリメチル硼素の存在下にBuLi開始剤を用いて重合反応を行うことによつて得られるポリブタジエンの構造への温度の影響(TMB対BuLiのモル比=2:1)

| 実施例番号 | 温 度(℃) | ポリブタジエンの1,4-含量(%) |
|-------|--------|-------------------|
| 17 | -25 | 13 |
| 18 | 0 | 21 |
| 5 | 20 | 25 |
| 19 | 45 | 32 |

実施例 20

ルイス酸としてトリメチル硼素の代りにトリス(2,6-ジメチルフェニル)硼素(0.016

した。

この結果得られた重合体の1,4-含量を第3表に示す。

第 3 表

THF中でアニオン性開始剤を用いて重合反応を行うことにより得られるポリブタジエンの構造へのトリス(2,6-ジメチルフェニル)硼素の影響

| 実施例番号 | 温 度(℃) | ルイス酸対開始剤のモル比 | ポリブタジエンの1,4-含量(%) |
|-------|--------|--------------|-------------------|
| 対照 | -5 | - | 17 |
| 20 | -5 | 1:1 | 21 |
| 21 | -5 | 2:1 | 25 |
| 対照 | 25 | - | 13 |
| 22 | 25 | 1:1 | 22 |
| 23 | 25 | 2:1 | 33 |
| 24 | 25 | 3:1 | 44 |

実施例 25-26

1,3-ジエンとして、ブタジエンの代りにイソブレンを使用し、反応を0℃において行つたことを除いて、実施例7および実施例10の操作をそれぞれ繰返した。

この結果得られた重合体の1,4-含量を第4表に示す。

第 4 表

THF中で0℃においてアニオン性開始剤を用いて重合反応を行うことにより得られるポリイソブレンの構造へのトリメチル硼素の影響

| 実施例番号 | 開始剤 | ルイス酸対開始剤 のモル比 | ポリイソブレンの 1,4-含量(%) |
|-------|-----------------|------------------|-----------------------|
| 对照 | $\alpha_4 Na_2$ | - | 8 |
| 25 | $\alpha_4 Na_2$ | 1:1 | 18 |
| 26 | $\alpha_4 Na_2$ | 2:1 | 24 |